

REC'D 28 NOV 2003
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

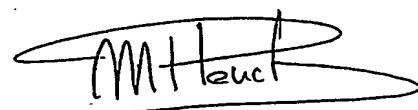
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

~~BEST AVAILABLE COPY~~

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 190800

1 REMISE DES PIÈCES DATE 18 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0211546 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 18 SEP. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) BFF020308		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09	
2 Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/>		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PRÉPARATION D'UNE COMPOSITION POLYCARBOXYLIQUE COMPRENANT UNE ÉTAPE D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION MONOSACCHARIDIQUE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ROQUETTE FRERES	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 . 5 . 7 . 2 . 0 . 0 . 0 . 5 . 4	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	62136	LESTREM
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

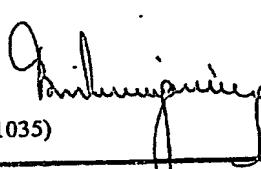
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISSÉE À L'INPI
10 SEPT 2002

DATE 75 INPI PARIS
LIEU 0211546

N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

08 540 W /190600

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		BFF020308	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Cabinet PLASSERAUD	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	84, Rue d'Amsterdam	
	Code postal et ville	75009	PARIS
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télecopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Didier BOULINGUEZ (CPI-921035)	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION
POLYCARBOXYLIQUE COMPRENANT UNE ETAPE D'OXYDATION
ELECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION MONOSACCHARIDIQUE

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation de compositions polycarboxyliques, ledit procédé comprenant une étape d'oxydation électrochimique d'une composition monosaccharidique, menée dans des conditions particulières.

10 Elle concerne également, en tant que matières nouvelles, certaines des compositions polycarboxyliques susceptibles d'être obtenues par ledit procédé.

15 En outre, la présente invention vise plus particulièrement l'utilisation desdites compositions polycarboxyliques dans certaines industries telles que, par exemple, celles des détergents et agents de nettoyage, du traitement des eaux, des liants hydrauliques, les industries alimentaires ou pharmaceutiques.

20 Dans ces industries, il est fait couramment appel à des matières issues de produits d'origine naturelle ou synthétique, de structure polymérique ou monomérique, et contenant aux moins deux fonctions carboxyliques, tout ou partie desdites fonctions pouvant se présenter sous forme « acide libre » (COOH) ou sous d'autres formes, en 25 particulier de sels associés tels que des sels alcalins ou alcalino-terreux. Ces matières, qualifiables de « polycarboxylates », peuvent notamment être utilisées comme agents chélatants ou séquestrants des métaux, builders ou co-builders de détergence, agents retardateurs de prise de liants hydrauliques mais aussi comme agents stabilisants, structurants, dispersants, désintégrants ou débourrants de compositions de toutes natures et destinations.

Elles peuvent consister en des dérivés de produits naturels tels que les poly- et monosaccharides, en particulier en des dérivés d'amidon ou de produits d'hydrolyse de l'amidon.

5 Il peut s'agir, entre autres :

- de dérivés carboxyalkylés d'hydrolysats d'amidon,
- de glucuronyl-arabinarates ou de glucuronyl-glucarates, obtenus à partir d'hydrolysats d'amidon,
- d'acide glucuronyl-glucarique, d'acide glucarique ou d'acide mannarique obtenus à partir, respectivement, de maltitol, de sorbitol ou de mannitol,

10 la préparation et les utilisations de tels polycarboxylates issus de produits naturels étant notamment décrites dans les brevets WO 95/02614, EP 780 399 et EP 798 310 au nom de la Demanderesse ainsi 15 que, par exemple, dans le brevet EP 656 051.

D'autres polycarboxylates, monomériques ou polymériques, sont issus de produits d'origine synthétique ou d'origine naturelle mais de nature non saccharidique 20 tels que, par exemple :

- les acides dicarboxyliques comme les acides tartrique, succinique ou glutarique,
- les acides tricarboxyliques comme les acides citrique ou nitrilotriacétique (« NTA »),
- les acides tétracarboxyliques comme l'acide 25 éthylénediamine tétra-acétique (« EDTA »),
- les (co)-polymères des acides carboxyliques éthyléniques tels que, par exemple, les polyacrylates, les utilisations de tels polycarboxylates issus de 30 produits de nature non saccharidique étant, entre autres, décrites dans les brevets FR 2 657 601, FR 2 735 788, WO 91/00901, EP 565 266, EP 605 318, EP 650 941 ou EP 972 825.

Compte-tenu des contraintes actuelles en termes de protection de l'homme et de son environnement, il est souhaité de pouvoir disposer de polycarboxylates issus de produits d'origine naturelle et renouvelables.

5 Parmi de tels polycarboxylates, l'acide glucarique et ses sels ont fait l'objet de nombreux travaux depuis une décennie environ.

Le brevet EP 656 051 précité décrit la préparation de détergents sans phosphates à base de zéolithes et/ou de 10 silicates lamellaires contenant, en tant qu'agents complexants, des acides ou sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant de 4 à 6 atomes de carbone et au moins 2 groupements hydroxyles par molécule tels que notamment les glucarate et galactarate de sodium.

15 Le brevet EP 798 310 précité, publié au nom de la Demanderesse, décrit, dans son Exemple 1, la préparation d'une composition contenant 33 % d'acide glucarique sous forme de son sel de sodium et 67 % de chlorure de sodium, avec absence de produits de sur-oxydation de l'acide 20 glucarique. Cette composition, très riche en NaCl, est obtenue par oxydation de sorbitol par l'hypochlorite de sodium (NaOCl ou « eau de javel ») en présence d'un catalyseur constitué par un nitroxy alkyle binaire ou tertiaire tel que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy ou 25 « TEMPO ».

D'autres travaux ont été décrits plus récemment dans l'article de J. F. THABURET et al. intitulé « TEMPO-mediated oxidation of maltodextrins and D-glucose : effect of pH on the selectivity and sequestering ability of the 30 resulting polycarboxylates », Carbohydrate Research, 330 (2001), pp. 21-29.

Ces travaux ont montré que l'oxydation du glucose ou du sorbitol en présence de TEMPO et de NaOCl était

particulièrement difficile à contrôler mais qu'il était possible cependant, sous certaines conditions très précises (dont pH de l'ordre de 11,7 et nécessité de présence de bromure de sodium NaBr), d'obtenir un bon rendement (90 %) en acide glucarique.

5 Ce document montre par ailleurs qu'en fonction du nombre d'équivalents de NaOCl mis en œuvre, cette synthèse d'acide glucarique est accompagnée de la co-production préférentielle :

10 - soit d'acide gluconique, i.e. de l'acide monocarboxylique correspondant à l'acide glucarique,

- soit d'autres acides dicarboxyliques mais de petite taille, à savoir l'acide tartrique et l'acide oxalique.

15 Les auteurs attribuent la coproduction de ces deux derniers acides par la dégradation oxydative du monosaccharide (glucose, sorbitol) en deux endroits de la molécule, à savoir a) entre les atomes de carbone C-4 et C-5 et b) entre les atomes de carbone C-2 et C-3.

20 Encore plus récemment, d'autres voies de dégradation de l'acide glucarique ont été proposées, notamment pour tenter d'expliquer la co-production d'acide méso-tartrique ou d'acide D-tartrique lors de l'oxydation du glucose en acide glucarique en présence de NaOCl, de NaBr et de TEMPO.

25 Ces voies de dégradation, hypothétiques ou non, sont tout particulièrement décrites dans l'article très récent de M. IBERT et al. intitulé « Determination of the side-products formed during the nitroxide-mediated bleach oxidation of glucose to glucaric acid », Carbohydrate Research, 337 (2002), pp. 1059-1063.

En tout état de cause, il résulte de ce qui précède que la préparation d'acide dicarboxylique comme l'acide

glucarique à partir d'un monosaccharide comme le glucose, éventuellement hydrogéné (sorbitol), engendre un certain nombre d'inconvénients et notamment :

5 - la mise en œuvre d'hypochlorite de sodium, non souhaitable compte-tenu des contraintes actuelles en termes de protection de l'homme et de son environnement,

- la mise en œuvre éventuelle de NaBr, non souhaitable car également susceptible de générer des espèces halogénées,

10 - l'obligation de bien contrôler et maîtriser des paramètres réactionnels tels que le pH et la concentration en NaOCl aux fins d'obtenir un rendement minimum ou acceptable en produit souhaité,

15 - la co-production significative et non souhaitée soit de matières non économiquement rentables (NaCl) soit de matières de nature monocarboxylique (acide gluconique et ses sels) soit de matières de nature dicarboxylique (acides oxalique et tartrique et leurs sels) mais dont les molécules présentent un poids moléculaire (très) fortement 20 réduit dû à une dégradation et portent peu (acide tartrique) ou pas (acide oxalique) de groupements OH et dont la présence diminue donc les propriétés, en particulier chélatantes ou séquestrantes, de la composition d'acide glucarique.

25 Outre ces problèmes de genèse de produits de dégradation, l'oxydation de monosaccharides en présence de TEMPO et d'hypochlorite de sodium, ne permet pas d'obtenir des matières présentant trois fonctions carboxyliques comme c'est le cas, par exemple, de polycarboxylates 30 couramment utilisés dans l'industrie comme l'acide citrique et les citrates.

Il existait donc un besoin de disposer d'un moyen apte à s'affranchir des inconvénients précités et

notamment d'un moyen qui, à partir de monosaccharides, permette a) de préparer efficacement des compositions présentant une richesse élevée en matières polycarboxyliques, et notamment une richesse élevée en 5 matières dicarboxyliques comme l'acide glucarique et ses sels et b) éventuellement, de disposer de nouvelles compositions à base non seulement de matières dicarboxyliques mais également de matières tricarboxyliques, l'ensemble de ces compositions pouvant 10 être avantageusement utilisées dans les industries et pour les fonctionnalités préalablement mentionnées.

Ceci, sans avoir besoin de mettre en œuvre d'hypochlorite de sodium et de contrôler très rigoureusement le pH réactionnel.

15 Et le mérite de la Société Demanderesse est d'avoir trouvé, après de nombreux travaux de recherche, qu'un tel moyen pouvait consister en la mise en œuvre d'un procédé particulier, en l'occurrence un procédé d'oxydation électrochimique, mené dans des conditions particulières, 20 notamment liées à la nature spécifique de l'anode utilisée en vue de ladite oxydation.

Plus précisément la présente invention a pour objet 25 un procédé de préparation d'une composition polycarboxylique caractérisé par le fait qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet une composition monosaccharidique à un traitement d'oxydation électrochimique mené en absence d'hypochlorite de sodium et en présence a) d'un oxyde d'amine et b) d'une anode à base de matériau en carbone.

30 Par « composition polycarboxylique » au sens de la présente invention, on entend ici toute composition contenant au moins 50 % en poids, d'un ou plusieurs produits choisis dans le groupe comprenant les acides

dicarboxyliques, les acides tricarboxyliques, les sels et les dérivés desdits acides, ce pourcentage étant exprimé en poids sec total de ce(s) produit(s) par rapport au poids sec total de ladite composition.

5 Par « composition monosaccharidique » on entend ici toute composition contenant au moins 50 % en poids, d'un ou plusieurs monosaccharide(s), ce pourcentage étant exprimé en poids sec total de monosaccharide(s) par rapport au poids sec total de ladite composition.

10 Ce pourcentage peut avantageusement être d'au moins 80 % et atteindre 100 %.

La matière sèche de ladite composition monosaccharidique peut se situer dans des gammes très larges et notamment entre 0,1 et 50 %, en fonction 15 notamment d'éventuelles contraintes d'ordre économique ou technique, par exemple liées à l'optimisation de la viscosité et des caractéristiques thermiques du milieu réactionnel.

Cette matière sèche (MS) peut notamment être 20 constituée par au moins un monosaccharide choisi dans le groupe comprenant les aldoses, les cétooses et leurs dérivés respectifs à l'exception de ceux dont la fonction hémiacétalique portée par le carbone en position 1 (C1) a été protégée contre l'oxydation par amination, 25 estérification, étherification, acétalisation ou greffage. De tels dérivés ainsi « protégés » en C1, non utilisables en tant que « monosaccharides » dans le cadre de la présente invention, consistent par exemple en méthyl- α -glucopyranoside, isopropyl(α, β)-D- 30 glucopyranoside, α -D-glucose pentaacétate, (α, β)-D-glucopyranosyl phosphate. L'oxydation par voie électrochimique de tels dérivés génère des acides uroniques, i.e. des matières monocarboxyliques dont seule

la fonction alcoolique primaire portée par le carbone en position 6 (C6) du glucose a été oxydée.

L'obtention de tels acides uroniques par oxydation électrochimique de monosaccharides est largement décrite 5 dans la littérature et en particulier dans le brevet EP 1027 931 et les articles suivants :

- « Catalytic oxidation of sugars by 4-(acetylamino)-TEMPO », K. ITO et al., Proc. Electrochem. Soc., 1993, Vol. 93-11, pp. 260-267,

10 - « Electroorganic Synthesis 66 : Selective Anodic Oxidation of Carbohydrates Mediated by TEMPO », K. SCHNATBAUM et al., Synthesis, 1999, N° 5, pp. 864-872,

15 Dans le cadre de la présente invention, tout constituant de la composition monosaccharidique soumise à une étape d'oxydation électrochimique peut notamment être choisi dans le groupe comprenant :

- les aldohexoses tels que le glucose, le mannose, le galactose ou le gulose,

20 - les aldopentoses et aldotétroses tels que le ribose, l'arabinose, le xylose, l'érythrose et le thréose,

- les cétooses tels que le fructose, le tagatose, le sorbose et le xylulose

25 - les monosaccharides résultant de l'hydrogénéation des produits précités tels que le sorbitol, le mannitol, le galactitol, le xylitol, le ribitol, l'arabitol, l'érythritol et le thréitol,

30 - les monosaccharides résultant de l'oxydation des produits précités tels que l'acide gluconique, les acides cétogluconiques, l'acide glucarique, l'acide galactonique, l'acide xylonique ou l'acide arabinonique, leurs lactones et sels correspondants,

- les autres dérivés des produits précités dès lors qu'ils ne sont pas « protégés » en C1 de la façon

indiquée précédemment. Il peut s'agir, à titre d'exemple, du 3-méthoxyglucose.

La composition monosaccharidique utilisée comme matière première dans le cadre de l'invention peut, bien 5 que cela ne soit pas préféré, contenir en faibles pourcentages des produits autres que des monosaccharides tels que des di-, oligo- et polysaccharides ou leurs dérivés.

10 Comme indiqué, de manière préférentielle, la composition monosaccharidique contient au moins 80 % en poids (sec / sec) de monosaccharides(s). Il peut s'agir, à titre purement d'exemples, de compositions contenant 100 % en poids (sec / sec) soit de glucose, soit d'un mélange glucose / acide gluconique ou l'un de ses sels, soit 15 d'acide 5-cétogluconique, soit de sorbitol ou de thréitol.

Les sels de monosaccharides oxydés tels que par exemple les gluconates, cétogluconates ou glucarates de sodium ou potassium, présentent l'intérêt d'augmenter la conductivité du milieu réactionnel et, dans cette 20 fonctionnalité, de se substituer au bromure de sodium.

Par « oxyde d'amine » au sens de la présente invention, on entend en particulier tous les composés décrits dans l'un ou l'autre des brevets EP 780 399, EP 25 798 310 ou EP 1 027 931 précités et utilisables comme catalyseurs d'oxydation.

Le traitement d'oxydation électrochimique auquel est soumis la composition monosaccharidique peut être mené de toute manière accessible à l'homme de l'art et notamment selon les modalités générales ou certaines variantes 30 exposées dans le brevet EP 1027 931 et/ou l'article de K. ITO précités, en ce qui concerne :

- la nature du catalyseur (oxyde d'amine) mis en œuvre, lequel peut notamment consister en TEMPO ou dérivés

de celui-ci, éventuellement absorbé en tout ou partie sur un support,

5 - la température réactionnelle, laquelle peut notamment être inférieure à 30°C, notamment comprise entre 1 et 20°C,

- la nature de la cathode du dispositif d'électrooxydation, laquelle peut être notamment à base de platine, à base de titane, à base d'acier inoxydable ou à base d'un matériau en carbone.

10 Selon une caractéristique essentielle de l'invention, l'anode en présence de laquelle la composition monosaccharidique est oxydée est cependant spécifiquement à base d'un matériau en carbone.

15 Par « matériau en carbone », on entend notamment le carbone cristallisé tel que le graphite ou le carbone amorphe tel que le charbon et ses formes activées. Ce matériau peut notamment être utilisé sous forme de barre(s), de billes, de plaques, de grilles, de feutres ou de tampons.

20 Le catalyseur (oxyde d'amine) peut d'ailleurs, en tout ou partie, être immobilisé, adsorbé ou absorbé au niveau même de ce matériau dès avant l'étape proprement dite d'oxydation.

25 De manière avantageuse et notamment par souci de productivité, ce matériau présente une surface spécifique élevée, i.e. au moins égale à 0,10 m²/g, de préférence au moins égale à 0,20 m²/g. Il peut s'agir, à titre d'exemples, d'un feutre de carbone ou de charbon actif granulaire tel que celui de type « NORIT AX 08 ».

30 De façon particulièrement avantageuse, ledit matériau peut présenter une surface spécifique au moins égale à 0,25 m²/g.

La Société Demanderesse a constaté que, de façon surprenante et inattendue, l'utilisation d'une anode à base de matériau en carbone dans un système exempt d'hypochlorite de sodium, permettait d'obtenir des 5 rendements élevés, i.e. supérieurs à 50 % et y compris supérieurs à 90 %, en matières dicarboxyliques telles que l'acide glucarique et ses sels.

Ce résultat est d'autant plus remarquable que de tels rendements peuvent être obtenus dans une gamme de pH 10 réactionnels relativement large, i.e. entre 11 et 14, y compris donc pour des valeurs de pH égales ou supérieures à 12, valeurs jamais véritablement exemplifiées dans l'art antérieur précité.

Selon une variante du procédé selon l'invention le 15 traitement d'oxydation électrochimique est mené à un pH compris entre 10 et 14, de préférence entre 11,5 et 14.

Par ailleurs et de manière encore plus surprenante, le procédé selon l'invention permet d'obtenir directement, i.e. sans étape de purification, des compositions 20 polycarboxyliques contenant des taux significatifs non seulement en matières dicarboxyliques (par exemple, en acide glucarique et/ou ses sels) mais également en matières tricarboxyliques. Ces taux en matières tricarboxyliques peuvent notamment se situer entre 3 et 25 50 % en poids (sec / sec).

Selon une variante de l'invention, la composition polycarboxylique obtenue à l'issue de l'étape d'oxydation électrochimique de la composition monosaccharidique, contient :

30 - de 30 à 90 % d'un ou plusieurs produits choisis parmi les acides dicarboxyliques et leurs sels, et
- de 3 à 50 % d'un ou plusieurs produits choisis parmi les acides tricarboxyliques et leurs sels,

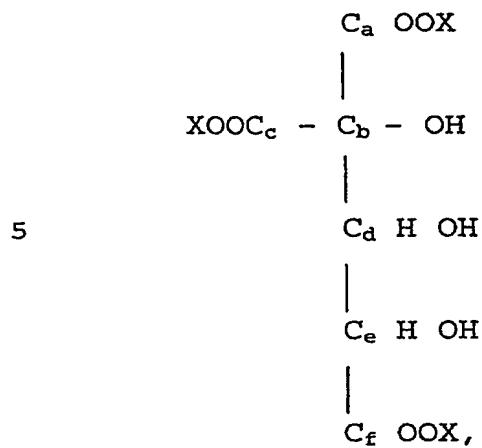
ces pourcentages étant exprimés en poids secs par rapport au poids sec total de ladite composition.

A la connaissance de la Demandereuse, il n'a jamais été obtenu, a fortiori décrit, l'obtention de telles compositions à partir de compositions monosaccharidiques, y compris de telles compositions polycarboxyliques dont le composant dicarboxylique est composé d'acide glucarique et/ou de ses sels.

De telles compositions consistent en de nouveaux produits industriels qui peuvent, comme d'ailleurs l'ensemble des compositions susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention, être avantageusement utilisées en particulier dans les industries des détergents et agents de nettoyage, du traitement des eaux, du traitement des métaux, du traitement des végétaux, du traitement des fibres, en particulier textiles ou papetières, des liants hydrauliques, des adhésifs, de la fonderie, des peintures ou du cuir. Ces compositions peuvent également être utilisées dans les industries alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques.

Il a notamment été observé que le procédé selon l'invention permettait d'obtenir, à partir d'hexoses, des compositions polycarboxyliques contenant, sous forme d'acide libre et/ou de sel(s), un composé de structure nouvelle, présentant trois fonctions carboxyliques et six atomes de carbone.

Après de longs travaux de recherche et d'analyse, la Demandereuse propose de retenir la dénomination de « acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque » pour ledit composé, lequel répondrait à la formule plane générale suivante :



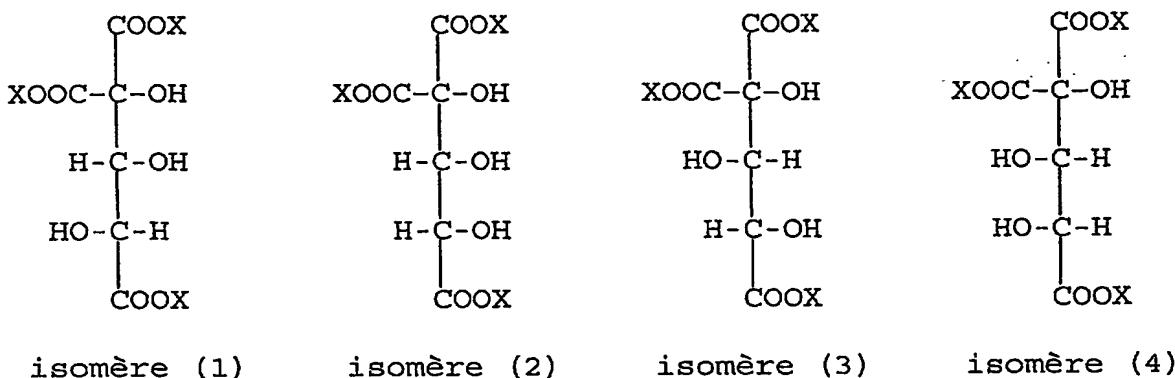
10

pour laquelle :

- chacun des 3 éléments « X » peut notamment être choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les métaux et en particulier les métaux alcalins et alcalino-terreux, 15 les groupements aminés et en particulier le groupement ammonium, les groupements alcoyle et en particulier éthyle et méthyle et les groupements silylés, et

- chacun des groupements OH porté soit par l'atome de carbone C_a soit par l'atome de carbone C_e , peut se situer 20 soit à droite soit à gauche du squelette carboné.

En fonction de la localisation possible de chacun de ces deux groupements OH particuliers, ce composé doit être considéré ici comme divulgué pour chacun de ses quatre isomères (1), (2), (3) et (4) décrits ci-dessous (pour 25 lesquels chaque élément « X » est tel que défini précédemment) mais également pour tout mélange quelconque d'au moins deux quelconques de ces isomères.



Comme il sera exemplifié par ailleurs, le procédé conforme à l'invention permet, en outre, en fonction de la nature de la composition monosaccharidique mise en œuvre, 5 d'obtenir des compositions polycarboxyliques contenant :

- soit l'un seulement des quatre isomères sus-décris, par exemple, uniquement l'isomère (1) quand la composition monosaccharidique est une composition de D-galactose ou d'acide D-5-cétogluconique ou uniquement 10 l'isomère (2) quand il s'agit d'une composition de D-fructose, de D-mannose ou d'acide D-2-cétogluconique,

- soit un mélange en toutes proportions d'au moins deux des quatre isomères sus-décris, par exemple un mélange contenant majoritairement l'isomère (1) et 15 minoritairement l'isomère (2) quand il s'agit d'une composition de D-glucose:

A la connaissance de la demanderesse, aucun desdits isomères n'a jamais été synthétisé, a fortiori identifié, y compris dans l'art antérieur précité. A ce titre, il convient d'insister sur le fait qu'aucun de ces isomères n'a jamais été répertorié par Chemical Abstract Service (CAS) et ne peut donc avoir reçu un numéro 20 d'enregistrement « CAS ».

Il apparaît que, parmi les très nombreuses 25 possibilités d'oxydation d'hexoses par voie chimique ou électrochimique, seul le procédé ici revendiqué combinant

1) l'absence de NaOCl et 2) une oxydation électrochimique en présence d'une anode à base de matériau en carbone, peut permettre d'obtenir l'un au moins des isomères de l'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque, sous 5 forme libre, de sel(s) et/ou autres.

La demanderesse n'a notamment pas observé de formation dudit acide ou de ses sels en substituant ladite anode par une anode à base d'autres matériaux, en particulier à base d'acier inoxydable.

10 Il est remarquable de souligner que le procédé selon l'invention permet d'obtenir, avec de bons rendements, des compositions polycarboxyliques riches en produits à la fois « suroxydés » (di ou tricarboxylés) et non dégradés, i.e. contenant le même nombre d'atomes de carbone que le 15 monosaccharide de départ.

La Demanderesse a notamment observé que le traitement d'oxydation électrochimique conforme à l'invention, appliqué à des hexoses et à un pH situé entre 12 et 13,5 environ permettait d'obtenir directement des compositions 20 polycarboxyliques conformes à l'invention telles que décrites ci-avant et dont la teneur totale en acide glucarique (sous forme acide libre et/ou ses sels) et acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque (sous forme 25 acide libre et/ou de sels) était au moins égale à 90 %, ce pourcentage étant exprimé en poids sec total desdits produits par rapport aux poids sec total de composition.

Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que dans les conditions sélectionnées conformément au procédé selon l'invention (absence de 30 NaOCl, anode à base de matériau en carbone notamment) et en particulier lorsque ledit procédé est mené à un pH situé dans la gamme 12 - 13,5 environ, une partie de l'acide gluconique, éventuellement utilisé comme matière

première mais plus généralement obtenu comme produit intermédiaire à partir de glucose, se transforme significativement et rapidement en acide glucarique avant d'évoluer significativement mais progressivement (par 5 exemple en 15 heures) en acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque et ce, par réarrangements successifs faisant vraisemblablement intervenir en particulier les acides 5-cétogluconique et 2-cétogluconique comme certains des produits intermédiaires 10 et générant peu ou pas de produits de dégradation comportant de 2 à 5 atomes de carbone.

Et il est remarquable de noter, comme l'a constaté la Demanderesse, que les effets ou résultats générés par le procédé conforme à l'invention et décrits ci-avant 15 peuvent être obtenus tant en présence qu'en absence de bromure de sodium, précurseur du co-oxydant dont l'usage est largement préconisé dans l'art antérieur lors du traitement d'oxydation (électro)chimique mais qui génère, comme NaOCl, des espèces halogénées indésirables.

20 La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

EXAMPLE 1

25 Dans un réacteur d'électrolyse connecté à un système de contrôle de pH et de température et équipé d'une anode constituée d'un feutre de carbone d'une épaisseur de 5 mm et d'une surface spécifique de 0,3 m²/g fourni par la Société CARBONE-CORRBINE et d'une cathode à base d'acier 30 inoxydable, on introduit 170 ml d'eau osmosée (2 Mohm.cm), 20 g (0,099 mole) de D-glucose sous forme de dextrose monohydrate et 80 mg (0,51 mole) de « TEMPO » (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy).

L'électrolyse est réalisée à intensité constante (600 mA), en maintenant la température du milieu réactionnel entre 2 et 5°C, et en régulant le pH à 12,2 à l'aide d'une solution de potasse 4M. La tension 5 d'électrolyse (entre anode et cathode) varie de 5V en début d'électrolyse à 3V en fin de réaction. L'électrolyse est arrêtée lorsque la quantité d'électricité délivrée correspond à 125 % de la quantité théorique nécessaire à l'oxydation du glucose en acide glucarique (6 moles 10 d'électrons par mole de glucose).

La composition obtenue directement à l'issue de cette étape d'oxydation électrochimique (ci-après « COMPOSITION 1 ») est concentrée à 100 ml sous vide, puis amenée à pH 3,8 par addition progressive de résine Amberlite IR-120, 15 et le milieu est agité pendant 1 heure à température ambiante.

La matière précipitée et la résine sont filtrée sur du verre fritté de porosité 4.

Le filtrat résultant est amené à pH 9 par addition de 20 potasse 4 M, évaporé à sec sous vide(*) puis séché sous vide(*) à 50°C. On obtient ainsi 9,9 g d'une matière solide blanche (ci-après « COMPOSITION 1A »).

Le mélange de matière précipitée et de résine est repris par 60 ml d'eau osmosée (2 Mohm.cm) et son pH est 25 porté à 9 par ajout de potasse 4M. La résine est ensuite éliminée par filtration sous vide.

Le filtrat résultant est évaporé à sec sous vide(*) puis séché sous vide(*) à 50°C.

(*) *sous pression de 14 mm de mercure (14 mm Hg)*

30 On obtient ainsi 21,5 g d'une matière solide blanche (ci-après « COMPOSITION 1B »).

Les COMPOSITIONS 1, 1A et 1B ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire

après persilylation. Les espèces sont repérées par le temps de rétention et quantifiées en utilisant un étalon interne et des composés de référence.

La structure et l'identité de certaines espèces ont 5 été recherchées au moyen de :

- la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse en utilisant plusieurs types de dérivés et en opérant en mode impact électronique ou en mode ionisation chimique,

10 - la spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone 13.

Les techniques d'analyse utilisées étaient celles décrites dans l'article de M. IBERT précité.

Après de nombreux travaux de recherche et d'analyses 15 qualitatives et quantitatives, la Demanderesse a trouvé que la COMPOSITION 1B contenait en poids (sec / sec), environ :

- 93,7 % de glucarate de potassium,
- 0,3 % de gluconate de potassium,
20 - 0,3 % de tartrate de potassium,
- 0,3 % de tartronate de potassium,
- 0,5 % d'oxalate de potassium, et
- 5,0 % d'un sel de potassium d'un acide tricarboxylique jusqu'alors inconnu (ci-après « LE 25 PRODUIT X »).

Pour sa part, la COMPOSITION 1A contenait en poids (sec / sec), environ :

- 65,2 % dudit PRODUIT X, sous sa forme de sel tripotassique,
30 - 18,2 % de glucarate de potassium,
- 2,5 % de gluconate de potassium,
- 2,4 % de tartrate de potassium,

- 3,5 % de tartronate de potassium, et
- 8,2 % d'oxalate de potassium.

Pour sa part, la COMPOSITION 1 obtenue directement à l'issue de l'étape d'oxydation électrochimique et donc 5 aucunement purifiée, contenait notamment environ 70 % en poids (sec / sec) de glucarate de potassium et 24 % en poids (sec / sec) dudit PRODUIT X sous sa forme de sel tripotassique.

Après de nombreux autres travaux de recherche, la 10 Demanderesse a réussi à purifier le PRODUIT X contenu dans la COMPOSITION 1A.

Ladite composition, amenée à une matière sèche de 29 %, a été traitée sur une colonne de résine de type « PCR 15 532 » sous forme H⁺ puis amenée à pH 9 à l'aide d'une solution de potasse 2M et précipitée par mise en œuvre d'une solution saturée de chlorure de calcium. Après filtration, le précipitat a été amené de nouveau sous sa forme acide par addition de résine de type « CA 200 » jusqu'à redissolution totale.

20 La résine a ensuite été éliminée par filtration et le filtrat, ramené à pH 9 à l'aide d'une solution de potasse 2M, a été évaporé à sec.

Le produit X (« acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque ») a ainsi été totalement 25 purifié, en l'occurrence sous forme de tricarboxylate de potassium.

De nombreux travaux d'analyses complémentaires ont permis alors de pouvoir constater que ledit PRODUIT X était en fait constitué d'un mélange contenant 30 majoritairement (> 80 % en poids, en sec / sec) l'isomère (1) sus-décrit et minoritairement (< 20 % en poids, sec / sec) l'isomère (2)sus-décrit.

Par ailleurs, des essais d'électrooxydation de D-glucose en présence de TEMPO ont été menés dans les mêmes conditions que celles décrites ci-avant si ce n'est que l'on a substitué l'anode à base de feutre de carbone par 5 une anode constituée soit de barres en acier inoxydable soit d'un tampon en acier inoxydable.

De manière surprenante et inattendue, il a été observé, après 24 heures d'électrolyse dans ces conditions, que :

- 1) l'anode constituée de barres en acier inoxydable 10 ne permettait pas de conversion substantielle du glucose, et
- 2) l'anode constituée d'un tampon en acier inoxydable 15 ne permettait qu'une faible conversion du glucose, cette conversion générant essentiellement des produits de dégradation tels que les acides oxalique et tartrique.

En tout état de cause, dans les deux cas, la Société Demanderesse n'a pas observé la formation d'un quelconque isomère de l'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque ou d'un quelconque sel d'un tel produit.

EXEMPLE 2

La Société Demanderesse a par ailleurs testé 25 l'efficacité de la COMPOSITION 1A en tant que co-builder de détergence dans une formulation de poudre compacte contenant 25 % en poids de zéolithes.

Il a été trouvé que ladite COMPOSITION 1A pouvait notamment être utilisée ici efficacement pour son aptitude 30 à réduire la précipitation des sels de calcium et de magnésium et ce, tant à 20°C qu'à 40°C ou 60°C.

Dans cette fonctionnalité, la COMPOSITION 1A s'est révélée globalement plus efficace, par exemple, que des

agents complexes synthétiques du commerce tels que les sels de sodium des acide iminodisuccinique (« IDS ») ou éthylène diamine disuccinique (« EDDS »).

En outre, il a été observé que la COMPOSITION 1A pouvait, au sein de la même poudre détergente compacte, être avantageusement utilisée en association avec d'autres co-builders tels que les phosphonates ou tripolyphosphates de sodium, ces associations révélant notamment des effets de synergie en termes de réduction de la précipitation des sels de calcium et magnésium.

Par ailleurs, la COMPOSITION 1A s'est révélée utile comme agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène mis en œuvre dans le traitement des pâtes papetières. Ceci, en particulier par son action complexante du cuivre, ce métal étant alors moins apte à dégrader le peroxyde d'hydrogène.

EXAMPLE 3

Dans le cadre de ces essais, on a opéré selon le descriptif général de l'EXAMPLE 1 si ce n'est que, dans le cas présent a) on a travaillé avec un excès faradique de 20 % sous 600 mA et un temps d'électrolyse de 6h30 et b) on a fait varier le pH réactionnel entre 11 et 13,5 par incrément de 0,5 unité de pH.

Pour chaque pH réactionnel étudié, on a mesuré les taux, exprimés en % (sec / sec) et en produit sous forme acide, des 4 produits suivants :

- acide gluconique (ci-après « ACIDE A »),
- acide glucarique (ci-après « ACIDE B »),
- acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque (ci-après « ACIDE C »),
- acide oxalique (ci-après « ACIDE D »).

On a obtenu les résultats ci-dessous, les chiffres après la virgule étant arrondis au pour cent supérieur pour ceux

au moins égaux à 0,50 et au pour cent inférieur pour ceux inférieurs à 0,50.

pH Taux (%)	11	11,5	12	12,5	13	13,5
ACIDE A	13	6	3	2	1	0
ACIDE B	57	68	77	76	78	82
ACIDE C	23	21	17	18	16	10
ACIDE D	4	2	1	2	3	2

Une autre série d'essais a été réalisée dans les 5 mêmes conditions que celles décrites ci-dessus si ce n'est qu'en outre on a introduit dans le milieu réactionnel de départ du bromure de sodium (NaBr) et ce, en une quantité correspondant à 50 % (sec / sec) de la quantité de glucose mise en œuvre.

On a obtenu globalement, sur la gamme de pH étudiée, le même niveau et la même évolution du taux respectif de chacun des 4 acides que ceux observés en absence de NaBr.

En outre, un essai mené à un pH de 10,5 en présence de NaBr a permis d'obtenir une composition 15 polycarboxylique contenant notamment environ (sec / sec) 25 % d'acide gluconique (ACIDE A), 37 % d'acide glucarique (ACIDE B), 22 % d'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque (ACIDE C) et 7 % d'acide oxalique (ACIDE D), le reste étant essentiellement constitué 20 d'acides tartronique et tartrique.

Ces résultats montrent globalement que le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir, à partir de compositions monosaccharidiques, des compositions polycarboxyliques riches en produits à la fois suroxydés (di ou tricarboxylés) et non dégradés, en particulier des compositions :

- dont la teneur totale (sec / sec) en acide glucarique est d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 70 %, et/ou

5 - dont la teneur (sec / sec) en acide glucarique et en acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque est d'au moins 80 %, de préférence d'au moins 90 %.

Il est surprenant de constater que de tels rendements en produits suroxydés / non dégradés peuvent être obtenus dans une gamme de pH réactionnels relativement large, i.e 10 entre 11 et 14.

En outre, il est remarquable de souligner que pour les valeurs de pH égales ou supérieures à 12, situées en particulier entre pH 12 et 13,5, on peut obtenir simultanément a) une teneur en acide glucarique dépassant 15 75 % (sec / sec), par exemple de 77 à 82 %, et b) une teneur totale en acide glucarique et acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque dépassant 90 % (sec / sec), par exemple de 92 à 94 %.

Les mêmes constatations générales ont été faites en 20 substituant le « TEMPO » par des dérivés de celui-ci tels que :

- le 4-Acétylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy,
- le 4-Méthoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy,
- le 2-Hydroxyméthyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,4-dioxa-8-aza-25 spiro(4.5)decan-8-oxy,
- le 2-Méthoxyméthyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,4-dioxa-8-aza-spiro(4.5)decan-8-oxy,
- le 7,7,9,9-Tétraméthyl-1,4-dioxa-8-aza-spiro(4.5)decan-8-oxy.

30 Les mêmes constatations générales ont été faites en utilisant un dispositif de type « PRIAM 1-2C » tel que commercialisé par la Société SOCEM-ELEC comme réacteur électrochimique.

En outre, des essais complémentaires visant à substituer le D-glucose (hexose) par un pentose, en l'occurrence le D-xylose, le D-arabinose ou le D-ribose, ou par un tétrose, en l'occurrence un tétrose hydrogéné 5 comme le D-L thréitol, ont confirmé l'obtention de compositions polycarboxyliques contenant :

- majoritairement, le produit dicarboxylé / non dégradé correspondant, par exemple l'acide xylrique à partir du D-xylose, et,
- 10 - non majoritairement, un produit tricarboxylé mais également non dégradé, i.e. contenant donc le même nombre d'atomes de carbone que le monosaccharide de départ.

EXEMPLE 4

15 Dans le cadre de ces essais, on a opéré selon le descriptif général de l'EXEMPLE 1 si ce n'est que, dans le cas présent, l'on a substitué le D-glucose par différentes compositions monosaccharidiques.

20 Le tableau ci-dessous donne, en fonction du ou des composant(s) constituant la matière sèche de la composition monosaccharidique de départ, le ou les type(s) d'isomère de l'acide-2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentane-dioïque obtenu(s) dans le milieu réactionnel après électrooxydation, étant entendu que :

- 25 - « 1 » signifie l'isomère (1) tel que décrit précédemment,
- « 2 » signifie l'isomère (2) tel que décrit précédemment,
- « 3 » signifie l'isomère (3) tel que décrit 30 précédemment,
- « 4 » signifie l'isomère (4) tel que décrit précédemment,

- à titre d'exemple, « 1 + 2 » signifie un mélange de « l'isomère (1) » et de « l'isomère (2) » tels que décrits précédemment,

5

- « NA » signifie « sodium »,
- « K » signifie « potassium »

MONOSACCHARIDE(S) DE DEPART	ISOMERE(S) OBTENU(S)
D-GLUCOSE	1* + 2
L-GLUCOSE	3* + 4
D-GALACTOSE	1 + 3
D-MANNOSE	2
D-GULOSE	3* + 4
D-FRUCTOSE	2
D-SORBITOL	1* + 2
D-MANNITOL	2
GLUCONATE DE NA	1* + 2
GLUCARATE DE K	1* + 2
5-CETOGLUCONATE DE NA	1
2-CETOGLUCONATE DE NA	2
MELANGE D-GLUCOSE / GLUCONATE DE NA	1* + 2

* isomère majoritaire du mélange d'isomères

Ce tableau montre que le procédé conforme à l'invention permet, en jouant sur la nature de la composition monosaccharidique de départ, d'obtenir des compositions polycarboxyliques dont on peut influencer la teneur particulière en chacun des 4 isomères susdéscrits de l'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque.

Il est à noter que dans le cas d'une composition monosaccharidique à base respectivement de D ou L-galactose, on obtient, en mettant en œuvre le procédé selon l'invention, des compositions polycarboxyliques dans

lesquelles l'isomère obtenu (respectivement isomère (1) ou isomère (3) - cf. tableau ci-dessus) peut être facilement séparé du composé dicarboxylique obtenu conjointement, en l'occurrence le sel dipotassique de l'acide galactarique 5 (ou acide mucique) du fait de la très faible solubilité dans l'eau de ce dernier.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'une composition polycarboxylique, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet une composition monosaccharidique à un traitement d'oxydation électrochimique mené en absence d'hypochlorite de sodium et en présence a) d'un oxyde d'amine et b) d'une anode à base d'un matériau en carbone.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite anode est à base d'un matériau en carbone présentant une surface spécifique au moins égale à $0,10 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence au moins égale à $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit matériau en carbone présente une surface spécifique au moins égale à $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 4) Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que ladite anode est choisie dans le groupe comprenant les feutres de carbone et les charbons actifs granulaires.
- 25 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit traitement d'oxydation électrochimique est mené à un pH compris entre 10 et 14, de préférence compris entre 11,5 et 14.
- 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le pH est compris entre 12 et 13,5.
- 30 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit traitement d'oxydation électrochimique est également mené en absence de bromure de sodium.
- 8) Composition polycarboxylique susceptible d'être obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 7

9) Composition polycarboxylique selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 30 à 90 % d'un ou plusieurs produits choisis parmi les acides dicarboxyliques et leurs sels, et

5 - de 3 à 50 % d'un ou plusieurs produits choisis parmi les acides tricarboxyliques et leur sels, ces pourcentages étant exprimés en poids secs par rapport au poids sec total de ladite composition.

10) Composition polycarboxylique selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 30 à 90 % d'acide glucarique, sous forme d'acide libre et/ou de sel(s), et,

15 - de 3 à 50 % d'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque, sous forme d'acide libre et/ou de sel(s)

11) Composition polycarboxylique selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient au total au moins 90 % d'acide glucarique et d'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque, ce pourcentage étant exprimé en poids sec total desdits produits par rapport au poids sec total de ladite composition.

12) Acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentane-dioïque, ses sels et dérivés

13) Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 ou obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans les industries des détergents et agents de nettoyage, du traitement des eaux, du traitement des métaux, du traitement des végétaux, du traitement des fibres, en particulier textiles ou papetières, des liants hydrauliques, des adhésifs, de la fonderie, des peintures ou du cuir, des industries alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques.

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		DBo/MLM 0211546
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0211546
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION POLYCARBOXYLIQUE COMPRENANT UNE ETAPÉ D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION MONOSACCHARIDIQUE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ROQUETTE FRERES		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		MARSAIS
Prénoms		Francis
Adresse	Rue	15 rue F.Couperin
	Code postal et ville	71610101 ROUEN
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		FEASSON
Prénoms		Christian
Adresse	Rue	2A, rue Sainte Venise
	Code postal et ville	716141210 Bihorel Les Rouen
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		QUEGUINER
Prénoms		Guy
Adresse	Rue	37, rue E.Branly
	Code postal et ville	716141210 Bihorel Les Rouen
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S)		
DU (DES) DEMANDEUR(S)		
OU DU MANDATAIRE		
(Nom et qualité du signataire)		
14 mai 2003		
Didier Boulinguiez (CPI 921035)		

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI Indigo 0 825 83 85 87
0.15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

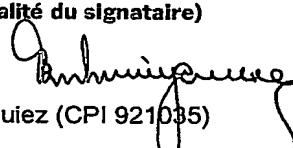
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		DBo/MLM 02 11546														
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 0211546																
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)																
PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION POLYCARBOXYLIQUE COMPRENNANT UNE ETAPÉ D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION MONOSACCHARIDIQUE																
LE(S) DEMANDEUR(S) :																
ROQUETTE FRERES																
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :																
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Nom</td> <td>IBERT</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Mathias</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>2 rue A. Méreaux</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>76100 Rouen</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	IBERT	Prénoms		Mathias	Adresse	Rue	2 rue A. Méreaux	Code postal et ville	76100 Rouen	Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	IBERT														
Prénoms		Mathias														
Adresse	Rue	2 rue A. Méreaux														
	Code postal et ville	76100 Rouen														
Société d'appartenance (facultatif)																
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Nom</td> <td>COMINI</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>42 rue de Beaupré</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>76121513 La Gorgue</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	COMINI	Prénoms		Serge	Adresse	Rue	42 rue de Beaupré	Code postal et ville	76121513 La Gorgue	Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	COMINI														
Prénoms		Serge														
Adresse	Rue	42 rue de Beaupré														
	Code postal et ville	76121513 La Gorgue														
Société d'appartenance (facultatif)																
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Nom</td> <td>GROSSEL</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Jean-Marc</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>14 rue des Violettes</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>751961610 Merville</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	GROSSEL	Prénoms		Jean-Marc	Adresse	Rue	14 rue des Violettes	Code postal et ville	751961610 Merville	Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	GROSSEL														
Prénoms		Jean-Marc														
Adresse	Rue	14 rue des Violettes														
	Code postal et ville	751961610 Merville														
Société d'appartenance (facultatif)																
<p>S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.</p>																
<p>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</p>																
<p>14 mai 2003 </p>																
<p>Didier Boulinguiez (CPI 921035)</p>																

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.